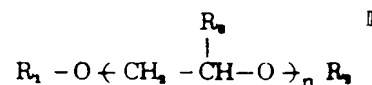
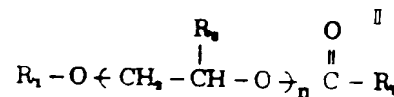
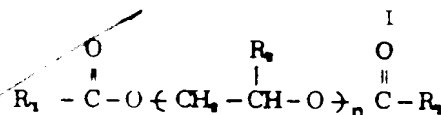


**(54) FOAMED MATERIAL**

- (11) 55-31872 (A) (43) 6.3.1980 (19) JP  
 (21) Appl. No. 53-105367 (22) 29.8.1978  
 (71) BRIDGESTONE TIRE K.K. (72) SOU'ZOU SATOU(2)  
 (51) Int. Cl. C08J9 02

**PURPOSE:** To prepare a foamed article having excellent punchability, by adding a modifier comprising a specific compound having a polyoxyalkylene bond in the molecule, to flexible polyester polyurethane foam.

**CONSTITUTION:** A foamed article composed of (A) a flexible polyester polyurethane foam containing polyester polyol as a polyol component, and (B) (pref. 0.2~10wt% of) an organic compound having a polyoxyalkylene bond (polyoxyethylene, polyoxypropylene, etc.) and being inactivated to organic isocyanates (for example, by hindering both terminals with ether or ester). The addition of the (B) component is carried out either by adding the (B) component to the raw materials of the (A) component, or by impregnating the foamed polyurethane with the (B) component. The (B) component is, e.g. compounds of formulas I-III ( $R_{1,2}$  are 1~20C alkyl, etc.;  $R_3$  is H, 1~5C alkyl, etc.).

**(54) FOAMED MATERIAL**

- (11) 55-31873 (A) (43) 6.3.1980 (19) JP  
 (21) Appl. No. 53-105368 (22) 29.8.1978  
 (71) BRIDGESTONE TIRE K.K. (72) SOU'ZOU SATOU(1)  
 (51) Int. Cl. C08J9 02

**PURPOSE:** To prepare a foamed article having excellent punchability, by adding a modifier comprising a specific polyester polyol, to flexible polyester polyurethane foam.

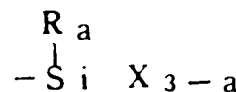
**CONSTITUTION:** A foamed article composed of (A) a flexible polyester polyurethane foam containing polyester polyol having an OH value of 40~70, as a polyol component, and (B) 0.2~3wt% (based on the polyester polyol of the (A) component) of a polyester polyol having an OH value of 0~20. The component (B) can be prepared by reacting an aliphatic polyester polyol having a weight average molecular weight of 200~3000, with an aliphatic monocarboxylic acid or a monocarboxylic acid chloride, and decreasing the OH value below 20. The addition of the (B) component is carried out either by adding the (B) component to the raw materials of the (A) component, or by impregnating the foamed polyurethane with the (B) component.

**(54) CURABLE COMPOSITION**

- (11) 55-31874 (A) (43) 6.3.1980 (19) JP  
 (21) Appl. No. 53-105729 (22) 29.8.1978  
 (71) KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO K.K. (72) TETSUO MITA(4)  
 (51) Int. Cl. C08L101 02, C08L9 00, C08L11 00, C08L25 06, C08L25 16, C08L67 00, C08L71 00

**PURPOSE:** To prepare a curable composition having moderate viscosity and free from sedimentation and slumping, and useful as a sealant of buildings, by adding a polymeric plasticizer having specific molecular weight to a polymer having hydrolyzable Si-groups.

**CONSTITUTION:** A composition composed of (A) 100 parts by weight of an organic polymer having at least one hydrolyzable group attached to a Si atom per one molecule [e.g. a silyl group of formula (a) is 0~2; R is mono-functional hydrocarbon; X is hydrolyzable group], and (B) 1~150 parts by weight of a polymeric plasticizer having a molecular weight of 300~15000, and having high compatibility to the component (A), e.g. polyester, polyether, poly  $\alpha$ -methylstyrene, polybutadiene, alkyd resin, etc.



⑪ 日本国特許庁 (JP)

⑫ 特許出願公開

⑬ 公開特許公報 (A)

昭55—31874

⑭ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 101/02  
9/00  
11/00  
25/06  
25/16  
67/00  
71/00

識別記号

庁内整理番号  
7016—4 J  
6613—4 J  
6613—4 J  
7442—4 J  
7442—4 J  
7195—4 J  
7919—4 J

⑮ 公開 昭和55年(1980)3月6日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑯ 硬化性組成物

⑰ 特 願 昭53—105729

⑱ 出 願 昭53(1978)8月29日

⑲ 発 明 者 三田哲男  
神戸市兵庫区荒田町4丁目54  
3

⑳ 発 明 者 谷紋孝  
神戸市垂水区塩屋町滝ヶ平96—

1 鐘化三青荘

㉑ 発 明 者 中西弘一  
神戸市垂水区塩屋町滝ヶ平96—

1 鐘化三青荘

㉒ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社  
大阪市北区中之島3丁目2番4  
号

㉓ 代 理 人 弁理士 浅野真一

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 重合体1分子当たり少くとも1つの加水分解性珪素基を有する分子量300~15,000の有機重合体100重量部に対し分子量が300~15,000の高分子可塑性剤1~150重量部を含有する硬化性組成物。

(2) 高分子可塑性剤がポリエステル、ポリエーテル、ポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリブタジエン、アルキド樹脂、ポリクロロブレン及びブタジエン-アクリロニトリル共重合体からなる群から選ばれる化合物である特許請求の範囲才1項記載の硬化性組成物。

(3) 有機重合体がポリエーテルである特許請求の範囲才1項記載の硬化性組成物。

(4) 有機重合体がポリエステルである特許請求の範囲才1項記載の硬化性組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、加水分解性珪素基含有重合体を含む硬化性組成物に関する。

大気中水分に曝露するとゴム状物質へと硬化し得る珪素基含有重合体の配合物は、例えば建築物のシーラントなどに利用できる。この場合、物性面およびコスト面から、重合体単独ではなく可塑性剤、充てん剤などを配合した組成物の形で利用される。

本発明者らは既に特開昭52-73998で強度、伸びにもすぐれ、接着性良好な硬化性組成物を提供したが、可塑性剤として一般の低分子可塑性剤を使用していた為、多量の可塑性剤を使用すると組成物の粘度が下がり過ぎ、従つて沈降分離が起きたりスランプ(垂れ)が起きる問題があつた。この問題の解決のために通常は乾式無水ケイ酸、水添ひまし油などの増粘剤またはナクソ性付与剤を添加する方法が採られる。しかし、これらの添加剤は高価であり、しかも伸びなどの物性や接着性に悪影響を及ぼすという欠

点がある。

そこで発明者等は、添加剤を何ら用いることなく粘性のよい硬化性組成物を見出すべく鋭意研究を進めた結果、本発明に到達した。

即ち、本発明は可塑剤として高分子可塑剤を使用することにより、沈降分離やスランプが全く起こらない粘性が極めて良好な硬化性組成物を提供するものである。

本発明でいう高分子可塑剤とはポリエステル、ポリエーテル、ポリ-α-メチルスチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、アルキド樹脂、ポリクロロブレン及びブタジエン-アクリロニトリル共重合体等から選ばれる一種もしくは数種のもので、分子量300~15,000のものである。特に、本発明の珪素基含有重合体とよく相溶し得るものが好適で、該重合体100重量部に対して高分子可塑剤1~150重量部の使用が望ましい。

本発明の加水分解性珪素基含有有機重合体とは、重合体1分子当たり少くとも1つの珪素原子

に結合した加水分解性基を有するものであつて、分子量が300~15,000の有機重合体である。加水分解性基は、水分により分解するものであれば何でもよいが、例えばハイドライド基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノオキシ基、アミド基または酸アミド基等であつて、これらが珪素原子に結合しているものである。代表的なものとしては、

一般式  $\text{--}\overset{\text{Ra}}{\text{Si}}\text{--X}_{3-a}$  (aは0~2の整数、Rは1個の炭化水素基、及びXは上記加水分解性基である)で示されるシリル基が挙げられる。有機重合体は分子量が300~15,000、好ましくは1,000~12,000のものであれば任意に使用できるが、主鎖が実質的にポリエーテル、ポリエステルまたはそれらのブロック共重合体や混合物が好適である。この様な重合体は特公昭46-30711、特公昭45-36819、特公昭46-12154、特開昭50-156599、特願昭52-49174、特願昭52-71411等に記されて

いる。

例えば、建築用シーラントに本発明を利用する場合、該珪素基含有重合体100重量部に対して本発明の高分子可塑剤を1~150重量部用い、これに炭酸カルシウム、タルク、カオリンなどの無機充てん剤を通常10~300重量部加え、さらに必要に応じて酸化チタン、カーボンブラックなどの顔料および紫外線吸収剤、ラジカル連鎖禁止剤などの老化防止剤を適量加えた後、ニーダーやペイントロールで充分均一に混練することによつて製造できる。もし1液型にするならば該組成物に硬化触媒を混合後、完全に脱水して作る。また2液型の場合は硬化触媒を別の容器に入れておき、施工時に該組成物と混合する方法をとる。

本発明の珪素基含有重合体の硬化触媒としては、オクチル酸錫、ジブチル錫ラウレートなどの錫化合物；カプリン酸、ステアリン酸などのカルボン酸；ラウリルアミン、エタノールアミンなどのアミン；アルキルチタン酸塩、有機ケ

イ素チタン酸塩などが単独もしくは混合して使用できる。これらの硬化触媒は該珪素基含有重合体100重量部に対し、0.001~10重量部使用するのが好ましい。

以下具体的に実施例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものでない。

#### 実施例1

全末端の80%に  $\text{(CH}_3\text{O)}_2\text{Si--CH}_3$  基を有する平均分子量9,000のオキシプロピレン重合体100重量部に対して、平均分子量3,000のポリプロピレングリコールを高分子可塑剤として50重量部用い、これに炭酸カルシウム124重量部、酸化チタン25重量部、老化防止剤スチレン化フェノール1重量部を加え、へらで充分混合後、ペイントロールを3回通して混練する。

こうして得た組成物は室温で6ヶ月以上安定で何ら変化が認められなかつた。(才1表参照)。

該組成物を30重量部とり、これにオクチル酸錫0.2重量部とラウリルアミン0.1重量部を

加え、スバチエラで充分混合後、JIS A 5757に規定されるスランブ試験(50℃、6hrs)を行なつた。その結果はオ1表のようにスランブ0mmであつた。

オ 1 表

	貯蔵安定性 (室温、6ヶ月)	スランブ性 (50℃、6hrs)
実施例1	安定	0 mm
比較例	充てん剤沈降	5 mm

(註) 比較例は実施例1におけるポリプロピレングリコールの代わりにジオクチルフタレートを用いたもの。

## 実施例2

全末端の85%に $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}-$ 基を有する平均分子量8,000のオキシプロピレン重合体100重量部に対し、高分子可塑剤ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン(平均分子量1,000)を50重量部用

テル系可塑剤(ローム・アンド・ハース社、Paraplex G-40)60重量部、脂肪酸処理炭酸カルシウム65重量部、軽質炭酸カルシウム35重量部、酸化チタン25重量部、老化防止剤としてスチレン化フェノール1重量部を加え、へらで充分混練後、ペイントロールを3回通す。

該組成物は粘性良好で、貯蔵安定性およびスランブ性とも問題なかつた。

## 実施例4

全末端の85%に $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}-$ 基を有する平均分子量8,000のオキシプロピレン重合体100重量部に対し、高分子可塑剤として、ポリブタジエン(平均分子量4,500)、アルキド樹脂(ローム・アンド・ハース社、Paraplex RG-8)ポリスチレン(エツソ・スタンダード社、Piccolastic A)、ポリクロロブレン(平均分子量3,500)、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体(グッドリッチ社、HYCAR CTBN)、ポリブテン(平均分子量1,000)、1,3-ペンタジ

エン重合体(日本ゼオン社、QUINTOL、平均分子量700~1,100)を夫々50重量部用い、炭酸カルシウム100重量部、酸化チタン14重量部、老化防止剤スチレン化フェノール1重量部を加えた後、へらで充分混練後、ペイントロールを3回通す。

こうして得た組成物275重量部にオクチル酸銅3重量部とエタノールアミン1重量部を加え、真空ニーダーで攪拌下減圧脱水する。

該硬化性組成物はオ2表のように貯蔵安定性、スランブ性とも良好であつた。

オ 2 表

	貯蔵安定性 (室温、6ヶ月)	スランブ性 (50℃、6hrs)
実施例2	安定	0 mm

## 実施例3

全末端の70%に $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}-$ 基を有し、平均分子量4,000のアジピン酸とプロピレングリコールとからの縮合により得られるポリエス

エン重合体(日本ゼオン社、QUINTOL、平均分子量700~1,100)を夫々50重量部用い、炭酸カルシウム100重量部、酸化チタン24重量部、スチレン化フェノール1重量部を加えた後、へらで充分混練後、ペイントロールを3回通す。

該組成物は、何れも粘性良好で、貯蔵安定性およびスランブ性とも問題なかつた。

特許出願人 鐘淵化学工業株式会社

代理人 弁理士 浅野 真一

第 1 頁の続き

72 発 明 者 高瀬純治

神戸市垂水区塩屋町滝ヶ平96—

1 鐘化三青荘

72 発 明 者 諫山克彦

神戸市垂水区本多聞5—1、16

2—304号